九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

溶出波ポーラログラフ法によるシステイン,シスチンの電気化学的挙動に関する研究

**坂根, 康秀** 九州大学農学部食品分析学教室

**松本, 清** 九州大学農学部食品分析学教室

**筬島, 豊** 九州大学農学部食品分析学教室

https://doi.org/10.15017/22268

出版情報:九州大學農學部學藝雜誌. 35 (1/2), pp.37-44, 1981-03. 九州大學農學部 バージョン: 権利関係:

# 溶出波ポーラログラフ法によるシステイン,シスチン の電気化学的挙動に関する研究

坂根康秀・松本 清・筬島 豊 九州大学農学部食品分析学教室 (1980年12月10日受理)

Studies on Electrochemical Behaviors of Cysteine and Cystine with Cathodic Stripping Voltammetry

# YASUHIDE SAKANE, KIYOSHI MATSUMOTO and Yutaka OSAJIMA Laboratory of Food Analysis, Faculty of Agriculture, Kyushu University 46-09, Fukuoka 812

# 緒言

分子内にSH基を有するシステイン(以下 RSH と 略す)と,その酸化型であるシスチン(以下 RSSR と略す)は自然界に広く分布するアミノ酸である. RSH, RSSR はタンパク質の構成成分として重要で あるばかりでなく,生体内酸化還元の過程で重要な役 割をはたすと考えられている.

RSH, RSSR の電極反応はコバルトによる触媒波 が Brdicka により発見されて以来,多くの研究者に より研究されてきた (Kolthoff and Barnum, 1940; Kolthoff *et al.*, 1955; Biegler and Breyer, 1959). しかし,その電極反応は極めて複雑であり,未だ十分 に解明されていない. 著者らは、この電極反応の性質 を明らかにするとともに、食品中の RSH, RSSR の 直接定量を目的として,陰極溶出法による溶出波ポー ラログラフ法を用いて検討したので報告する.

## 実験方法

## 1. 装置

ポーラログラフ: 関数発生器 (NF回路設計ブロッ ク社, FG-121B) より得られる三角波を P8CV (柳 本製作所) にインプットし,得られたシグナルをデジ タルメモリー (岩崎通信社, DM 305) に入れ,記録 計 (柳本製作所, YR 101) にて記録した. セルおよび電極: セルは参照電極として飽和カロメ ル電極を接続した H 型セルを使用した. H 型セルの 中間のシンタードガラスは G-3 を用い,飽和塩化カ リウムの 3 % 寒天橋により接続した. 対極には 直径 1 mm, 長さ 10 cm の白金線をら線状に巻いたもの を,また作用電極には Metrohm 社, E-410 HMDE (表面積 0.0138 cm<sup>2</sup>) を用いた.

#### 2. 試薬

水は脱イオン水を3回蒸留して使用した.システイ ンは半井化学製の一塩酸一水化物を用い,調製後ただ ちに除酸素した.シスチンは半井化学製の二塩酸塩を 極少量の塩酸で溶かし調製した.なお,システイン, シスチンの溶液は毎日調製した.他の試薬は市販特級 品を用いた.

#### 3. 測定条件

被検液を約20分間チッ素ガスで除酸素した後,作 用電極を挿入し,電圧をかけた.サイクリックボルタ ンメトリーの場合は,電圧をかけた30秒後に電位掃 引を開始した.溶出波ポーラログラフ法の場合は電圧 をかけると同時に溶液をスターラー(300 rpm)で一 定時間攪拌した後,溶液を30秒間静止させ,電位掃 引を開始した.

## 実験結果

# 1. RSH, RSSR の電極反応

1.1 サイクリックボルタンメトリー

0.1 M-KNO<sub>8</sub> を含む pH 6.0 の Mcllvaine 緩衝 液中で 10<sup>-4</sup>M のRSH, RSSR をサイクリックボル タンメトリーにより 測定し, Figs. 1, 2 の結果を得 た. RSH の場合,電位掃引速度 (V) 3 V/s で初期 加電圧 ( $E_i$ ) を 0 V とし掃引を行うと -0.425 V と -0.475 V (以下それぞれの波を RSH の第1 波,第 2 波と称す) に還元波を,また -0.385 V に酸化波 を与えた. RSH の濃度を減少させると第1 波は消失 し,第2 波のみとなつた(後述). また掃引を -1.5V から行うと, -0.385 V に酸化波, -0.45 V に還 元波を与えた. このときの還元波は 0 V から掃引を 行つた場合に比べると著しく小さかつた.

一方、RSSR の場合には掃引を0V から行うと
-0.455V と -0.97V (以下それぞれの波を RSSR
の第1波、第2波と称す)に還元波を、また -0.38V

に酸化波を与えた. 掃引を −1.5 V から行うと −0.46 V に還元波を与え, −0.97 V付近には ピーク は認め られなかつた. このときの −0.46 V の還元波は 0V から掃引を行つた場合の −0.455 V の還元波より,多 少波高を増大した.

#### 1.2 掃引速度依存性

それぞれの還元波について掃引速度によるピーク電流 ( $I_p$ ) の変化を調べ Figs. 3,4 の結果を得た. 測定は  $E_i \ge 0$  V とし、前電解時間 ( $\tau$ ) を2分とした溶出波ポーラログラフ法で行つた. 10<sup>-5</sup>M の RSH溶液では第1波はほとんど現われなかつた. Fig. 3 に示したように RSH の第2 波と RSSR の第1波は掃引速度に直接比例してピーク電流を増大した. この挙動は吸着波の特徴である. 一方、RSSR の第2 波は掃引速度の平方根に比例してピーク電流を増大し、拡散波に特有の挙動を示した. また、これらの波はいずれも掃引速度の増大に伴つてピーク電位 ( $E_p$ ) を陰電位側に移行した.

## 1.3 pH 依存性

RSH の第2波,および RSSR の第1波について



Fig. 1. Cyclic voltammograms of cysteine (RSH). (RSH) =  $10^{-4}$ M, V = 3 V/s, pH 6.0 Mcllvaine buffer.



Fig. 2. Cyclic voltammograms of cystine (RSSR). (RSSR) =  $10^{-4}$ M, V = 3 V/s, pH 6.0 McIlvaine buffer.



Fig. 3. Effect of scan rate (V) on  $I_{p}$ .  $\bigcirc$ ; 10<sup>-5</sup>M RSH, second wave,  $\bigcirc$ ; 10<sup>-5</sup>M RSSR, first wave,  $E_{4}=0$  V,  $\tau=2$  min., pH 6.0 Mc-Ilvaine buffer.



Fig. 4. Effect of scan rate (V) on  $I_p$  of RSSR second wave. (RSSR) = 10<sup>-4</sup>M,  $E_i$ = 0 V,  $\tau$ =2 min., pH 6.0 McIlvaine buffer.

**pH** によるピーク電流とピーク電位の変化を Mcllvaine 緩衝液中で調べ, Figs. 5,6の結果を得た. pH による RSH の第 2 波のピーク電流はほとんど変化を うけなかつたが, RSSR の第 1 波はアルカリ性になる と著しくピーク電流を増大し, pH 8 では RSH の第 2 波とほぼ同じ値を示した. このときのピーク電位の 変化は RSH の第 2 波の場合, pH 3~8 で pH 値と 直線関係にあり, 58 mV/pH 単位で pH 増大に伴う 陰電位移行を呈した. また RSSR の第 1 波の場合に も同様な陰電位移行を呈したが, その程度は pH 3~ 6 で 58 mV/pH 単位, pH 6~8 で 72 mV/pH 単位 であつた.

電極反応が可逆で、その電極反応に関与するプロトン数と電子数が等しい場合、ピーク電位の pH による 変化は Nernst 式から 25°C で 59 mV/pH 単位とな る. RSH の第2波の場合には理論値に一致した. RSSR の第1波が pH 6~8 で 72 mV/pH 単位とな



Fig. 5. Effect of pH on  $I_{P}$ .  $\bigcirc$ ; 10<sup>-5</sup>M RSH, second wave,  $\bigoplus$ ; 10<sup>-5</sup>M RSSR, first wave,  $E_i = 0 \text{ V}$ ,  $\tau = 2 \text{ min.}$ , V = 20 V/s, McIlvaine buffer.



Fig. 6. Effect of pH on peak potential  $(E_p)$ .  $\bigcirc$ ; 10<sup>-5</sup>M RSH, second wave,  $\bigcirc$ ; 10<sup>-5</sup>M RSSR, first wave,  $E_i=0$  V,  $\tau=2$  min., V=20 V/s, McIlvaine buffer.

つたのは、電極反応が非可逆であるのではなく、アル カリ性では RSSR が分解し、RSH と同じ反応機構 になるためであると Figs. 5,6の結果から推定した.

### 1.4 濃度依存性と前電解時間依存性

RSH の第2波, および RSSR の第1波の濃度依 存性を調べ, Figs. 7,8の結果を得た. RSH の第2 波のピーク電流と RSH の濃度の関係は  $8 \times 10^{-7} \sim 3$ ×  $10^{-6}$ M と  $3 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6}$ M の範囲でそれぞれ傾 きの異なつた2本の 直線を与えた. 一方, RSSR の 第1波は  $2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ M の範囲でピーク電流 は RSSR 濃度 と直線関係を示した. このことより RSSR は溶出波ポーラログラフ法による 直接定量が 可能である.

RSH と RSSR 第1波の前電解時間(τ) による ピーク電流の変化を調べ, Figs. 9, 10 の結果を得た. Fig. 11 は RSH の場合のボルタモグラムである. 図 から明らかなように 10<sup>-4</sup>M では第1波が現われたが,



Fig. 7. Effect of RSH concentration on  $I_p$  of RSH second wave.  $E_i = 0 \text{ V}, \tau = 2 \text{ min.}, V = 20 \text{ V/s}, \text{ pH 6.0 McIlvaine buffer.}$ 



Fig. 8. Effect of RSSR concentration on  $I_p$  of RSSR first wave.  $E_i = 0$  V,  $\tau = 2$  min., V = 20 V/s, pH 6.0 McIlvaine buffer.

10<sup>-5</sup>M では  $\tau=0$  のとき第1波はまつたく現われず,  $\tau=30s$  で第1波と考えられる 肩が現われた. しか し, さらに  $\tau$  を長くしても ボルタモグラムは  $\tau=$ 30 s のときと本質的には同じであり, 肩の増大は認め られなかつた. RSH の波は前電解時間が長くなると ピーク電流が減少する傾向 (Fig. 9) を示し, 電極表 面で何らかの変化が生じているのではないかと考えら れた. Fig. 7 と Fig. 9 の結果から RSH の第2 波に 相当する吸着種は単分子層を形成した後, 一種の格子 形成層を作るのではないかと推定した.

一方, RSSR の場合 (Fig. 10), 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-6</sup>M 溶液 ではそのピーク電流は前電解時間が長くなると飽和特 性を示した.しかし 10<sup>-4</sup>M では RSH の場合と同 様, 前電解時間が長くなるとピーク電流の減少をきた



Fig. 9. Effect of pre-electrolysis time  $(\tau)$  on  $I_p$  of RSH wave.  $E_i = 0$  V, V = 2 V/s, pH 5.0 Acetate buffer.



Fig. 10. Effect of pre-electrolysis time  $(\tau)$  on  $I_p$  of RSSR first wave.  $E_i = 0$  V, V = 2 V/s, pH 5.0 Acetate buffer.

した. なお 10<sup>-4</sup>M の RSSR 溶液では RSH の第1 波のような波は現われなかつた.

- 1.5 反応機構の推定
- (a) RSH

RSH は還元型であり,分子内にはさらに 還元され る部位はないので,ボルタモグラムに現われた還元波 は RSH の酸化生成物が再び還元されるときの波と考 えられる.SH 化合物は水銀電極上で酸化され,不溶



Fig. 11. Cathodic stripping voltammograms of RSH.  $E_i=0$  V, V=2 V/s, pH 5.0 Acetate buffer.

性の水銀塩を生成することがよく知られている. RSH の場合, この水銀塩が前電解過程で生成され, 電極 に吸着すると考えられる. RSH の第2波のピーク 電 位の pH 依存性 が 58 mV/pH 単位であつたことは Nernst 式に従う, つまり可逆であることを示してい る.よつて第2波の電極反応を次のように推定した:

前電解過程

 $2\mathbf{RSH}_{soln} + \mathbf{Hg} \rightleftharpoons (\mathbf{RS})_2 \mathbf{Hg}_{ads} + 2\mathbf{H}^+ + 2\mathbf{e} \cdots (1)$ 

溶出過程

 $(RS)_2Hg_{ads} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2RSH_{soln} + Hg \cdots (2)$ 

第1波について Miller and Teva (1972) は吸着 した RSHg の 還元によるものと 推定した. しかし RSHg の還元と考えるにはあまりにも ピーク が鋭す ぎる. このような鋭いピークは形成された吸着膜がコ ンパクトな 形である場合の 還元に しばしば 見られる (Laviron, 1974). 一般にコンパクトな膜の還元はお こりにくいのが通常である. 従つて正常な吸着波より 陰電位側に 現われる はずで ある. Stankovich and Bard (1977) は, この第1 波はコンパクトな膜を形成 するときの容量変化であり, 非ファラデー電流であろ うと推定している.

(b) RSSR

第1波は吸着的にふるまうことが掃引速度とピー ク電流の関係から明らかである. Stankovich and Bard (1977) は RSSR がそのままの形で吸着し, RSSR から  $(RS)_2$ Hg に変化する量はごく わずかで あると報告している. 従って第1波の吸着種は RSSR と  $(RS)_2$ Hg の両者である と考えられる. よって RSSR の濃度が低い場合には前電解時間に対して飽 和特性を示すが,濃度が高くなると RSSR から  $(RS)_2$ Hg が形成される量が増すので RSH の第2 波 と同様な挙動を示すものと考えられた (Fig. 10).

また pH が高くなると β-脱離機構(大饗, 1970) により RSSR が分解され, その分解生成物 である RS<sup>-</sup> または RSH が水銀電極と反応し, RSH の場 合と同じ反応機構によつて 還元されるものと 推定し た.よつて第1波の反応機構を次のように推定した:

pH 6 以下

前電解過程

$RSSR_{soln} \rightleftharpoons RSSR_{ads}$	(3)
$RSSR_{ads} + Hg \rightleftharpoons (RS)_2 Hg_{ads}$	(4)
溶出過程	
$RSSR_{ads} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2RSH_{soln}$	(5)
$(RS)_2Hg_{ads}+2H^++2e \rightleftharpoons 2RSH_{soin}+Hg$	
	(6)

pH 6 以上

β-脱離機構

 $RSSR \rightarrow RSS^- \rightarrow RS^-, RSH \cdots (7)$ 

第2波は拡散支配の波であり、その還元波に相当す る酸化波が見られないことから、非可逆の波であると 考えられた.この反応機構は溶液中の RSSR が拡散 支配で還元される波である:

 $RSSR_{soln} + 2H^+ + 2e \rightarrow 2RSH_{soln} \qquad \cdots (8)$ 

従つて, ー1.5V から掃引を行つたサイクリックボル タンメトリー (Fig. 2) では RSH があらかじめ形成 されるので RSSR の第1波は増大し, 電極近傍の RSSR が減少したため, 第2波は現われなかつたもの と推定した.

2. 銅(II) との反応

RSH, RSSR 溶液に 2価の銅を添加すると, RSH の第 2 波, RSSR の第 1 波より 陰電位側にそれぞれ 新たな波を与えた. RSH, RSSR の濃度を  $4 \times 10^{-6}$ M とし、銅(II) の濃度を  $10^{-4}$ M としてこれらの波の ピーク電位の pH 依存性を  $2 \times 2$ 酸緩衝液中で調べ Fig. 12 の結果を得た. RSH に銅が関与した波は pH 5 以下では 30 mV/pH 単位で, また pH 5 以上では 60 mV/pH単位で pH の増大に伴う陰電移行を呈し



Fig. 12. Effect of pH on  $E_{\rho}$  of RSH or RSSR with Cu (II).  $\bigcirc$ ; RSH second wave,  $\bigcirc$ ; RSSR first wave,  $\Box$ ; Cu-RSH,  $\blacksquare$ ; Cu-RSSR, (RSH) = 4×10<sup>-6</sup>M, (RSSR) = 4×10<sup>-6</sup> M, (Cu) = 10<sup>-4</sup>M,  $E_i = 0$  V,  $\tau = 2$  min., V = 20V/s, Citrate buffer.

た. 一方, RSSR に銅が関与した波は pH 4 までは 10 mV/pH 単位で陰電位移行を呈し, pH 増大に伴い RSH に銅が関与した 波に近づいた. しかし RSH, RSSR の濃度を  $2 \times 10^{-5}$ M, 銅(II) の濃度を  $2 \times$  $10^{-7}$ M とした場合には 異なつた 挙動を示した. この 場合, RSH に銅が関与した波のピーク電位の pH 依 存性は pH 2~7 で 62 mV/pH 単位で陰電位移行を 呈した. 一方, RSSR に銅が 関与した波の ピーク電 位は pH 2~4, pH 5~7 で pH に対し直線を与え, その傾きはそれぞれ 60 mV/pH, 65 mV/pH であつ た. これらの結果から, RSH あるいは RSSR の濃 度と銅の濃度の比により, 形成される銅との化合物は 異なると推定された.

クエン酸の終濃度を 0.04 M とした pH 6.0 のク エン酸緩衝液中で RSH と RSSR の濃度を 10<sup>-5</sup> M とし,各々の系に2価の銅を添加した.そのときのピ ーク電流の変化を Fig. 13 に示した.RSH の第 2 波 は 銅の 濃度が 増すにつれて 減少したが,RSH に銅 が 関与した 波は増大し,飽和特性を示した.一方, RSSR の第 1 波は銅の 濃度を 増すにつれて 増大した 後,RSH と同様に減少した. このことから RSSR は銅の添加により分解が促進されるのではないかと考 えられた.また銅が関与した波は RSH,RSSR のど ちらの場合も 掃引速度に 比例して ピーク電流を 増大 し,吸着的に挙動した.

この銅が関与した波を利用して RSH, RSSR の間 接定量を試みた. pH 6.0 のクエン酸緩衝液中で銅 (II)の濃度を  $10^{-4}$ M とし, RSH または RSSR を 添加した. このときの RSH に銅が関与した波, お よび RSSR に銅が関与した波のピーク電流と RSH, RSSR の濃度をプロットしたのが Fig. 14 である. RSH の場合  $4 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-6}$ M の範囲で, ピーク



Fig. 13. Effect of Cu (II) on  $I_{\rho}$  of RSH or RSSR.  $\bigcirc$ ; RSH,  $\oplus$ ; RSSR,  $\square$ ; Cu-RSH,  $\blacksquare$ ; Cu-RSSR, (RSH) = 10<sup>-5</sup>M, (RSSR) = 10<sup>-5</sup> M,  $E_i = 0$  V,  $\tau = 2$  min., V = 20 V/s, pH 6.0 Citrate buffer.



Fig. 14. Effect of RSH or RSSR concentration on Cu (II)-related wave.  $\bigcirc$ ; Cu-RSH,  $\bigcirc$ ; Cu-RSSR, (Cu)=10<sup>-4</sup>M,  $E_i=0$  V,  $\tau=2$  min., V=20 V/s, pH 6.0 Citrate buffer.

電流は濃度と直線関係を示した.しかし RSSR の場 合は直線域がせまく,間接定量を行うのは困難であり, 一層の検討を必要とする.

考 察

RSH, RSSR の電極反応は非常に複雑である. それ らの波のピーク電位は掃引速度,および濃度に依存し ているため,一層複雑な様相を呈した. また Fig. 1 で -1.5V から掃引したボルタモグラムに現われた 還元波は, 0V から掃引した場合の第 2 波と同一のも のであると考えられたが,電位は 25 mV ずれてい た. 従って RSH の第 1 波が現われるときには第 2 波が陰電位側に移行すると推定した. また RSH の電

極反応で特に興味があるのは第1波の挙動である. 10<sup>-5</sup>M の RSH 溶液を前電解すると第1波は肩とし て現われる (Fig. 11) が, 前電解を長く行つてもほと んど変化しなかつた. このことから単分子吸着層がで きるまでは第1波はまつたく現われず,単分子吸着層 ができても RSH の溶液内濃度により第1波の大きさ は規定されるものと推定した.従つて 10-4M の場合 にも前電解時間を長くしても第1波はあまり変化しな いと考えられた. RSSR の場合には,0V からの1回 目の掃引では RSH の第1波に相当する波は現われな かつた. このことは電極表面で RSSR から (RS)2Hg への変化があまり おこつていないことを 示唆してい る. しかし掃引をくり返し行うと RSH の第1波に相 当する波が現われた. これは RSSR の 還元により RSH が形成(式(5),(6),(8)) されるためと考え られた.

Kolthoff ら (Kolthoff and Stricks, 1951; Stricks and Kolthoff, 1951) も RSH, RSSR と銅 の反応機構について報告しているが, これはアルカリ 性での反応を見たものである. 著者らは Fig. 12 の 結果から銅が関与した吸着種は pH および RSH, ま たは RSSR の濃度と銅の濃度の比により異なるもの と推定した. しかし, 銅が関与した吸着種の構造, あ るいは反応については今のところ十分な解明はできて おらず, 今後の課題であろう.

さて RSH, RSSR の溶出波ポーラログラフ法によ る定量を検討したが, RSH ではピーク電流と濃度, あるいは前電解時間との関係から考えて,定量は困難 である. RSH の定量を行うには 銅による間接定量を 行う方が良いと考えられる. 一方, RSSR の場合に は直接定量が良い. しかし, RSH と RSSR の混合 液で分別定量を行うことは波の重なりを生じるため困 難である. しかし可能な方法としては RSSR の第2 波により RSSR を定量した後, RSSR を十分還元 し, RSH として全 RSH 量を定量する方法が考えら れる.

要 約

システイン (RSH), シスチン (RSSR) の電気化 学的挙動, および溶出波ポーラログラフ法による定量 を検討した. RSH, RSSR の電極反応は非常に複雑 であり, それぞれのボルタモグラムには2種類の還元 波が得られた. その電極反応は式 (1)~(8) であると 推定された. 溶出波ポーラログラフ法による濃縮作用 が認められるのは RSH の第2波 ( $E_{p} = -0.475$  V, **pH** 6.0) と **RSSR** の第1波 ( $E_p = -0.455$  V, **pH** 6.0) であった. これら2つの波は吸着的に 挙動した が, **RSH** の第2波は単純な飽和特性を示さず, 電極 表面での吸着種の変化が示唆された.

RSSR は溶出波ポーラログラフ法による 直接定量 が可能である.一方, RSH については 直接定量より 2 価の銅との波を利用した間接定量が有効であること が判明した.

- Biegler, T. and B. Breyer 1959 A.C. polarography of cystine. Rev. Polarogr. (Kyoto), 7: 31-40
- Kolthoff, I. M. and C. Barnum 1940 The anodic reaction and waves of cysteine at the dropping mercury electrode and at the platinum micro wire electrode. J. Amer. Chem. Soc., 62: 3061-3065
- Kolthoff, I. M. and W. Stricks 1951 Polarographic investigations of reactions in aqueous solutions containing copper and cysteine (cystine) II. Reactions in ammoniacal medium in the presence and absence of sulfite. J. Amer. Chem. Soc., 73: 1728-1733
- Kolthoff, I. M., W. Stricks and N. Tanaka 1955 The polarographic prewaves of cystine (RSSR) and dithioglycolic acid (TSST) and the oxidation potentials of the systems RSSR-RSH and TSST-TSH. J. Amer. Chem. Soc., 77: 4739-4742
- Laviron, E. 1974 Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. J. Electroanal. Chem., 52: 355-393
- Miller, I. R. and J. Teva 1972 The mechanism of electroreduction of cystine at the mercury electrode. J. Electroanal. Chem., 36: 157-166
- 大饗 茂 1970 有機イオウ化合物の化学(上). 化 学同人,京都
- Stankovich, M. T. and A. J. Bard 1977 The electrochemistry of proteins and related substances I. Cystine and cysteine at the mercury electrode. J. Electroanal. Chem., 75: 487-505
- Stricks, W. and I. M. Kolthoff 1951 Polarographic investigations of reactions in aqueous solutions containing copper and cysteine (cystine) I. Cuprous copper and cysteine in ammoniacal medium. The dissociation constant of cuprous cysteinate. J. Amer. Chem. Soc., 73: 1723-1727

#### Summary

The electrochemical behaviors and the quantitative analyses of cysteine (RSH) and cystine (RSSR) have been studied with cathodic stripping voltammetry (c.s.v.). The electrode reactions of RSH and RSSR were rather complicated and each voltammogram had two kinds of reduction waves (RSH: first wave;  $E_p = -0.425$  V, pH 6.0, second wave;  $E_p = -0.475$  V, pH 6.0. RSSR: first wave;  $E_p = -0.455$  V, pH 6.0, second wave;  $E_p = -0.97$  V, pH 6.0). Their electrode reaction schemes were discussed.

Concentration effects of c.s.v. were observed with RSH second wave and RSSR first wave. Although these two waves behave adsorptively, RSH second wave didn't have simple saturation characteristic, which indicated the transition of adsorbed species at electrode surface.

Furthermore, copper (II) was added to the solutions of RSH and RSSR, respectively, and the electrochemical behaviors of these copper-related waves were also investigated.

It is possible to determine RSSR directly with c.s.v. On the other hand, it might be effective to determine RSH indirectly with copper-related wave.